

Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP05/002209

International filing date: 15 February 2005 (15.02.2005)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP
Number: 2004-055989
Filing date: 01 March 2004 (01.03.2004)

Date of receipt at the International Bureau: 07 April 2005 (07.04.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

16.02.2005

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日 Date of Application: 2004年 3月 1日

出願番号 Application Number: 特願 2004-055989

[ST. 10/C]: [JP 2004-055989]

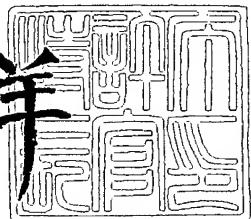
出願人 Applicant(s): 株式会社日鉱マテリアルズ

2005年 3月 25日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

小川

洋



【書類名】 特許願
【整理番号】 TU160227A1
【あて先】 特許庁長官 殿
【国際特許分類】 C23C 14/00
【発明者】
【住所又は居所】 茨城県北茨城市華川町臼場 187番地4 株式会社日鉱マテリア
ルズ磯原工場内
【氏名】 中村 祐一郎
【発明者】
【住所又は居所】 茨城県北茨城市華川町臼場 187番地4 株式会社日鉱マテリア
ルズ磯原工場内
【氏名】 久野 晃
【特許出願人】
【識別番号】 591007860
【氏名又は名称】 株式会社日鉱マテリアルズ
【代理人】
【識別番号】 100093296
【弁理士】
【氏名又は名称】 小越 勇
【電話番号】 0357771662
【手数料の表示】
【予納台帳番号】 064194
【納付金額】 21,000円
【提出物件の目録】
【物件名】 特許請求の範囲 1
【物件名】 明細書 1
【物件名】 要約書 1
【包括委任状番号】 9907962

【書類名】特許請求の範囲

【請求項1】

延性に富むマトリックス相内に、金属間化合物、酸化物、炭化物、炭窒化物、その他の延性のない物質が体積比率で1～50%存在するターゲットの表面であって、機械加工起因の10μm以上の欠陥が存在しないことを特徴とする表面欠陥の少ないスパッタリングターゲット。

【請求項2】

延性に富むマトリックス相内に、金属間化合物、酸化物、炭化物、炭窒化物、その他の延性のない物質が、少なくとも平均粒径で0.5～50μmのサイズを有することを特徴とする請求項1記載のスパッタリングターゲット。

【請求項3】

延性に富むマトリックス相のビッカース硬度が400以下であり、金属間化合物、酸化物、炭化物、炭窒化物、その他の延性のない物質のビッカース硬度が400以上で、その硬度差が少なくとも1.5倍であることを特徴とする請求項1又は2記載のスパッタリングターゲット。

【請求項4】

延性に富むマトリックス相内に、金属間化合物、酸化物、炭化物、炭窒化物、その他の延性のない物質が体積比率で1～50%存在するターゲットの表面を、予め切削加工による一次加工を行い、次に研磨による仕上げ加工を行うことを特徴とする表面欠陥の少ないスパッタリングターゲットの表面加工方法。

【請求項5】

切削加工による一次加工により、ターゲット素材の表面から1mm～10mmの範囲を切削することを特徴とする請求項4記載のスパッタリングターゲットの表面加工方法。

【請求項6】

研磨による仕上げ加工により、切削加工による一次加工後の表面から1μm～50μmの範囲を研磨することを特徴とする請求項4又は5記載のスパッタリングターゲットの表面加工方法。

【請求項7】

#80～#400の粗い砥粒のサンドペーパー又は砥石を用いて研磨することを特徴とする請求項4～6のいずれかに記載のスパッタリングターゲットの表面加工方法。

【請求項8】

バイト又はチップを用いた旋盤加工により切削することを特徴とする請求項4～7のいずれかに記載のスパッタリングターゲットの表面加工方法。

【請求項9】

延性に富むマトリックス相内に、金属間化合物、酸化物、炭化物、炭窒化物、その他の延性のない物質が、少なくとも平均粒径で0.5～50μmのサイズを有することを特徴とする請求項4～8のいずれかに記載のスパッタリングターゲットの表面加工方法。

【請求項10】

延性に富むマトリックス相のビッカース硬度が400以下であり、金属間化合物、酸化物、炭化物、炭窒化物、その他の延性のない物質のビッカース硬度が400以上で、その硬度差が少なくとも1.5倍であることを特徴とする請求項4～9のいずれかに記載のスパッタリングターゲットの表面加工方法。

【書類名】明細書

【発明の名称】表面欠陥の少ないスパッタリングターゲット及びその表面加工方法

【技術分野】

【0001】

本発明は、ターゲット表面にクラック、窪み、抜け等の表面欠陥の少ないスパッタリングターゲット及びその表面加工方法に関する。

【背景技術】

【0002】

スパッタリング法は薄膜の形成手段として、すでに広く知られた技術である。その基本原理は、アルゴン等の希薄ガス中で、薄膜が形成される基板（陽極側）とそれに少し距離をおいて対向させた薄膜形成物質からなるターゲット（陰極側）の間に電圧を印加し、それによってアルゴンガスをプラズマ化するものであり、そこで発生したアルゴンイオンが陰極物質であるターゲットに衝突し、そのエネルギーによってターゲットの物質を外部に飛翔させ（叩き出し）、それによって対向する基板面に、その飛翔した物質を積層するものである。

【0003】

このスパッタリングの原理を利用した薄膜形成装置は、2極バイアススパッタリング装置、高周波スパッタリング装置、プラズマスパッタリング装置などの、多くの工夫がなされているが、基本原理は同様である。

薄膜を形成する物質は、アルゴンイオンの標的になることからターゲットと称されるものであるが、イオンの衝突エネルギーによるものであるため、ターゲットを構成する薄膜形成物質が原子状又はその原子が集合したクラスター状として基板に積層されるので、微細かつ緻密な薄膜が形成される特徴があり、今日様々な電子部品に広範囲に適用されている理由である。

【0004】

このような薄膜形成に利用されるスパッタリングは、最近では非常に高度な成膜法が要求されるようになり、作成された薄膜に欠陥が少ないことが大きな課題となっている。

スパッタリングにおけるこのような欠陥の発生は、スパッタリング法によるだけでなく、ターゲットそのものに起因することが多い。このようなターゲットに起因する欠陥の発生原因としてパーティクルやノジユールの発生がある。

本来ターゲットからスパッタされた（飛翔した）物質が対向する基板に付着するのであるが、必ずしも垂直にスパッタされるとは限らず、様々な方向に飛来する。このような飛来物質は基板以外のスパッタ装置内の機器に付着するが、それがある時、剥落かつ浮遊し、それが基板に再付着したものである。

【0005】

このような物質をパーティクルと称しているが、本来の予定された薄膜物質ではなく、また大きなクラスター状として付着することが多いので、例えば電子機器の微細な配線膜においては、短絡の原因となり、不良品発生の原因となる。このようなパーティクル発生は、ターゲットからの物質の飛来に原因し、すなわちターゲットの表面状態によって増減することが分かっている。

【0006】

また、一般にスパッタリングによってターゲット面の物質が均一に減っていく（エロージョンされる）のではなく、構成物質とスパッタリング装置の固有の特性、電圧のかけ方等により、特定の領域、例えばリング状にエロージョンされるという傾向がある。また、ターゲット物質の種類又はターゲットの製造方法により、ターゲットにぶつぶつ状の突起物質が無数に残存した、いわゆるノジユールと称する物質が形成されることがある。

これは薄膜形成物質の一つであるので、直接薄膜に影響を与えるものではないが、このノジユールの突起に微小なアーケ（マイクロアーキング）を発生し、これが原因でパーティクルが増大する原因となっていることが観察される。

【0007】

また、ノジュールが多量に発生すると、スパッタレートが変化（遅延）し、成膜のコントロールができなくなる。時としてこの粗大なノジュールが剥れ、基板に付着するということもある。

この場合は、ノジュールそのものが、大きな障害要因となる。このようなことから、一旦スパッタリングを停止し、ノジュールを除去する作業を行うことがある。これは、作業能率の低下になるという問題がある。

【0008】

最近、ターゲットは均一な物質からなるのではなく、延性のあるマトリックス相に金属間化合物、酸化物、炭化物、炭窒化物、その他の物質が混在した状態で使用されることが多い。このような場合には、特にノジュールやパーティクルの発生が多くなるという問題が発生する。

従来技術としては、高融点金属合金用スパッタリングターゲットの表面部に、機械加工時に発生する微小クラック又は欠陥部などの加工欠陥層（破碎層）を除去したスパッタリングターゲット（特許文献1参照）あるいはスパッタリングターゲットの表面粗さを調節し、残留汚染物の量、表面の水素含有量及び加工変質層の厚さを減少させ、膜の均一化、ノジュール及びパーティクル発生の抑制する技術が開示されている（特許文献2参照）。

しかし、これらは脆さが異なる相を備えたスパッタリングターゲットについての問題を解決するには至っていない。

【特許文献1】特開平3-257158号公報

【特許文献2】特開平11-1766号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0009】

本発明は、延性に富むマトリックス相内に、金属間化合物、酸化物、炭化物、炭窒化物、その他の延性のない物質が多く存在するターゲット表面を改善し、スパッタリングの際にノジュールやパーティクルの発生を防止又は抑制できる表面欠陥の少ないスパッタリングターゲット及びその表面加工方法を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0010】

本発明は、1) 延性に富むマトリックス相内に、金属間化合物、酸化物、炭化物、炭窒化物、その他の延性のない物質が体積比率で1～50%存在するターゲットの表面であつて、機械加工起因の10μm以上の欠陥が存在しないことを特徴とする表面欠陥の少ないスパッタリングターゲット、2) 延性に富むマトリックス相内に、金属間化合物、酸化物、炭化物、炭窒化物、その他の延性のない物質が、少なくとも平均粒径で0.5～50μmのサイズを有することを特徴とする1) 記載のスパッタリングターゲット、3) 延性に富むマトリックス相のビッカース硬度が400以下であり、金属間化合物、酸化物、炭化物、炭窒化物、その他の延性のない物質のビッカース硬度が400以上で、その硬度差が少なくとも1.5倍であることを特徴とする1) 又は2) 記載のスパッタリングターゲット、を提供する。

【0011】

また、本発明は、4) 延性に富むマトリックス相内に、金属間化合物、酸化物、炭化物、炭窒化物、その他の延性のない物質が体積比率で1～50%存在するターゲットの表面を、予め切削加工による一次加工を行い、次に研磨による仕上げ加工を行うことを特徴とする表面欠陥の少ないスパッタリングターゲットの表面加工方法、5) 切削加工による一次加工により、ターゲット素材の表面から1mm～10mmの範囲を切削することを特徴とする4) 記載のスパッタリングターゲットの表面加工方法、6) 研磨による仕上げ加工により、切削加工による一次加工後の表面から1μm～50μmの範囲を研磨することを特徴とする4) 又は5) 記載のスパッタリングターゲットの表面加工方法、7) #80～#400の粗い砥粒のサンドペーパー又は砥石を用いて研磨することを特徴とする4)～6) のいずれかに記載のスパッタリングターゲットの表面加工方法、8) バイト又はチッ

プを用いた旋盤加工により切削することを特徴とする 4) ~ 7) のいずれかに記載のスパッタリングターゲットの表面加工方法、9) 延性に富むマトリックス相内に、金属間化合物、酸化物、炭化物、炭窒化物、その他の延性のない物質が、少なくとも平均粒径で 0.5 ~ 5.0 μm のサイズを有することを特徴とする 4) ~ 8) のいずれかに記載のスパッタリングターゲットの表面加工方法、10) 延性に富むマトリックス相のビッカース硬度が 400 以下であり、金属間化合物、酸化物、炭化物、炭窒化物、その他の延性のない物質のビッカース硬度が 400 以上で、その硬度差が少なくとも 1.5 倍であることを特徴とする 4) ~ 9) のいずれかに記載のスパッタリングターゲットの表面加工方法、を提供する。

【発明の効果】

【0012】

本発明は、延性に富むマトリックス相内に、金属間化合物、酸化物、炭化物、炭窒化物、その他の延性のない物質が体積比率で 1 ~ 50% 存在するターゲットの表面を、予め切削加工による一次加工を行い、次に研磨による仕上げ加工することにより、クラック、窪み、抜け等の欠陥のないターゲットが得られ、このターゲットを用いてスパッタリングすることにより、10 μm 以上の欠陥が実質的に無くなり、表面粗さが向上し、またパーセンタージの発生及びターゲット使用後のノジュールの発生が著しく減少するという優れた効果を有する。

【発明を実施するための最良の形態】

【0013】

本発明の表面加工の対象となるターゲットは、延性に富むマトリックス相とその中に体積比率で 1 ~ 50% の金属間化合物、酸化物、炭化物、炭窒化物、その他の延性のない物質が混在しているターゲットである。

このような延性のない物質が混在しているターゲット素材を、例えばバイトによる切削加工を行うと、金属間化合物、酸化物、炭化物、炭窒化物、その他の延性のない物質が存在する場所を起点として、クラック、抜け落ちによる窪み、場合によってはかけらが窪みに残存したような形の疵（きず）が形成される。

【0014】

このような表面欠陥は、延性のない材料の部分が平均粒径で 0.5 ~ 5.0 μm 以上のサイズに均一に微細分散していても発生し易い。また、その場合の硬度を測定すると、延性に富むマトリックス相のビッカース硬度が 400 以下であり、金属間化合物、酸化物、炭化物、炭窒化物、その他の延性のない物質のビッカース硬度が 400 以上であり、その硬度差が 1.5 倍である場合が多い。

したがって、このような場合に、本発明の表面加工方法が、特に効力を發揮する。

【0015】

本発明は、切削加工による一次加工により、ターゲット素材の表面から、好ましくは 1 mm ~ 10 mm の範囲を切削する一次加工を行った後に、研磨による仕上げ加工を行う。1 mm ~ 10 mm の範囲を切削する理由は、それ以前に形成されたターゲット素材表面の欠陥を効果的に除去するためのものである。切削は、バイト又はチップを用いた旋盤加工により行なうことが望ましい。

この研削加工（一次加工）により、上記のように、クラック、抜け落ちによる窪み等の欠陥が発生するが、これを例えば #80 ~ #400 の粗い砥粒のサンドペーパー又は砥石を用いて研磨する。これによって、上記のクラック、抜け落ちによる窪み等の欠陥が消去され、平滑なターゲット面が形成される。

#80 ~ #400 の粗い砥粒のサンドペーパー又は砥石は、切削加工によって生じた金属間化合物、酸化物、炭化物、炭窒化物、その他の延性のない物質を起点とした欠陥を効率良く除去し、延性に富んだマトリックス相を含め、平滑な面を作製できる最適範囲である。この場合、鏡面研磨の必要は無く、クラックの抜け落ち、くぼみが除去できれば良い。

【0016】

平滑でクラック、抜け落ちによる窪み等の表面欠陥のないターゲットを作製刷る場合に、ターゲット素材を最初から#80～#400の粗い砥粒のサンドペーパー又は砥石を用いて研磨することが考えられる。しかし、この場合は研磨加工に要する時間が膨大となり、また延性に富んだマトリックスの物質が砥石に付着して砥石のメンテナンス頻度が高くなるという問題が発生する。

しかも、特に手加工による研磨加工では、表面粗さでは差がない場合でも、外周と中心部が多く研磨されるということが起こり易く、ターゲット表面にうねりが生じるという問題が発生する。したがって、研削加工を行わずに研磨加工のみでターゲットの表面加工を行うことは現実としては、実施不能である。

【0017】

本発明のターゲットの表面を予め切削加工による一次加工を行い、次に研磨による仕上げ加工を行って得たスパッタリングターゲットは、後述する実施例に示すように、10μm以上の欠陥が実質的に無くなり、表面粗さが向上し、またパーティクルの発生及びターゲット使用後のノジュールの発生が著しく減少するという効果が得られる。

【実施例及び比較例】

【0018】

次に、実施例について説明する。なお、本実施例は発明の一例を示すためのものであり、本発明はこれらの実施例に制限されるものではない。

【0019】

(実施例1)

本実施例1では、Co、Cr、Pt、Bを原料とし、溶解及び圧延からなる製造条件で製造したターゲットを使用し、旋盤を用いた切削による一次加工を行い、次に#280のサンドペーパーで10分間研磨加工を行った。

次に、このターゲットを使用し、Ar 1.5Pa 雰囲気中、30W/cm²のDCスパッタリング条件で基板上にスパッタ膜を形成した。

この場合の、10μm以上の欠陥密度、平均表面粗さ、使用後のノジュール数、パーティクル数及び表面加工条件を表1に示す。

また、研削加工した後のターゲットの表面状態及び研磨加工後の、ターゲットの表面状態の顕微鏡写真を図1及び図2に示す。図1には、多数のクラック、抜け落ちによる窪み等の欠陥が認められる。しかし、研磨後の図2では表面欠陥が全く認められない。

【0020】

【表1】

	10 μm以上の欠陥密度 (個/cm ²)	平均表面粗さ (μm)	使用後のノジユール数	パーティクル数	表面加工法
実施例1	0	1.0	50	少ない	加工法1
実施例2	0	0.4	45	少ない	加工法1
比較例1	85	1.8	221	多い	加工法2
比較例2	50	1.6	182	多い	加工法2
比較例3	30	0.9	170	多い	加工法2
比較例4	0	0.4	42	少ない	加工法3

加工法1：切削加工+研磨加工、加工法2：切削加工のみ、加工法3：研磨加工のみ

比較例4においては、ターゲットの研磨面にうねりがあった。

【0021】

(実施例2)

本実施例2では、Co、Cr、Pt、Bを原料とし、実施例1と同様に、溶解及び圧延からなる製造条件で製造したターゲットを使用し、旋盤を用いた切削による一次加工を行い、次に#400のサンドペーパーで30分間研磨加工を行った。

このターゲットを用いて、実施例1と同様にスパッタリングを行い、10 μm以上の欠陥密度、平均表面粗さ、使用後のノジユール数、パーティクル数を調べた。この結果を同様に、表1に示す。

また、研削加工した後のターゲットの表面状態及び研磨加工後の、ターゲットの表面状態を顕微鏡により観察した。研削加工した後のターゲットの表面には、多数のクラック、抜け落ちによる窪み等の欠陥が認められる。しかし、研磨後のターゲットでは、実施例1と同様に表面欠陥は全く認められなかった。

【0022】

(比較例1)

比較例1では、実施例1と同様にCo、Cr、Pt、Bを原料とし、溶解及び圧延からなる製造条件で製造したターゲットを使用し、旋盤を用いた切削による一次加工を行った。この場合の切り込み量は0.5 mmである。この後研磨加工を行ってはいない。

このターゲットを用いて、実施例1と同様にスパッタリングを行い、10 μm以上の欠陥密度、平均表面粗さ、使用後のノジユール数、パーティクル数を調べた。この結果を同様に、表1に示す。

また、研削加工した後のターゲットの表面状態を顕微鏡により観察したところ、研削加工した後のターゲットの表面には、多数のクラック、抜け落ちによる窪み等の欠陥が認められ、10 μm以上の欠陥密度が増大した。ノジユール数及びパーティクル数も増大した。

【0023】

(比較例2)

比較例2では、旋盤を用いた切削による一次加工を行った際の切り込み量を0.1 mmとした以外は比較例1と同様の条件である。研磨加工は実施していない。

このターゲットを用いて、実施例1と同様にスパッタリングを行い、 $10\text{ }\mu\text{m}$ 以上の欠陥密度、平均表面粗さ、使用後のノジュール数、パーティクル数を調べた。この結果を同様に、表1に示す。

また、研削加工した後のターゲットの表面状態を顕微鏡により観察したところ、研削加工した後のターゲットの表面には、多数のクラック、抜け落ちによる窪み等の欠陥が認められ、 $10\text{ }\mu\text{m}$ 以上の欠陥密度が増大した。表1に示すように、ノジュール数及びパーティクル数も増大した。

【0024】

(比較例3)

比較例3では、旋盤を用いた切削による一次加工を行った際の切り込み量を 0.05 m とした以外は比較例1と同様の条件である。研磨加工は実施していない。

このターゲットを用いて、実施例1と同様にスパッタリングを行い、 $10\text{ }\mu\text{m}$ 以上の欠陥密度、平均表面粗さ、使用後のノジュール数、パーティクル数を調べた。この結果を同様に、表1に示す。

また、研削加工した後のターゲットの表面状態を顕微鏡により観察したところ、研削加工した後のターゲットの表面には、多数のクラック、抜け落ちによる窪み等の欠陥が認められ、 $10\text{ }\mu\text{m}$ 以上の欠陥密度が増大した。

切り込み量が比較例1及び2に比べて小さいので、欠陥量がやや少ないが、同様の傾向にあった。表1に示すように、ノジュール数及びパーティクル数も増大した。

【0025】

(比較例4)

比較例4では、実施例1と同様にCo、Cr、Pt、Bを原料とし、溶解及び圧延からなる製造条件で製造したターゲットを使用し、最初から手加工による研磨を行い、#80、#150、#280、#400の順に仕上げた。

この場合は、研磨加工に要する時間が膨大となり、また延性に富んだマトリックスの物質が砥石に付着して砥石のメンテナンス頻度が高くなるという問題が発生した。

しかも、特に手加工による研磨加工では、表面粗さでは差がない場合でも、外周と中心部が多く研磨されるということが起こり、ターゲット表面にうねりが生じた。ターゲットとしては不良であった。

【0026】

上記の実施例1-2に示すように、 $10\text{ }\mu\text{m}$ 以上の欠陥密度は $0\text{ 個}/\text{cm}^2$ となり、比較例に比べて著しく減少している。また、平均表面粗さも比較例に比べ向上している。また、薄膜の形成において特に問題となるターゲットのスパッタリング使用後のノジュール発生数及びパーティクル数が著しく減少しているのが分かる。

したがって、本発明の切削加工と研磨加工による表面加工方法は、延性に富むマトリックス相内に、金属間化合物、酸化物、炭化物、炭窒化物、その他の延性のない物質が体積比率で $1\sim50\%$ 存在するターゲットの表面加工において、優れた効果を有することができる。

【産業上の利用可能性】

【0027】

本発明は、ターゲットの表面を、予め切削加工による一次加工を行い、次に研磨による仕上げ加工することにより、クラック、窪み、抜け等の欠陥のないターゲットが得ることができ、このターゲットを用いてスパッタリングすることにより、パーティクルの発生及びターゲット使用後のノジュールの発生が著しく減少するという優れた効果を有するので、特に延性に富むマトリックス相内に、金属間化合物、酸化物、炭化物、炭窒化物、その他の延性のない物質が体積比率で $1\sim50\%$ 存在するターゲットに有効である。

【書類名】要約書

【要約書】

【課題】 延性のない物質が多く存在するターゲット表面を改善し、スパッタリングの際にノジユールやパーティクルの発生を防止又は抑制できるスパッタリングターゲットの表面加工方法を提供する。

【解決手段】 延性に富むマトリックス相内に、金属間化合物、酸化物、炭化物、炭窒化物、その他の延性のない物質が体積比率で1～50%存在するターゲットの表面を、予め切削加工による一次加工を行い、次に研磨による仕上げ加工を行うことを特徴とするスパッタリングターゲットの表面加工方法。

認定・付加情報

特許出願の番号	特願2004-055989
受付番号	50400331060
書類名	特許願
担当官	第五担当上席 0094
作成日	平成16年 3月 2日

<認定情報・付加情報>

【提出日】	平成16年 3月 1日
-------	-------------

特願 2004-055989

出願人履歴情報

識別番号

[591007860]

1. 変更年月日

1999年 8月 2日

[変更理由]

名称変更

住 所

東京都港区虎ノ門2丁目10番1号

氏 名

株式会社日鉱マテリアルズ